

558887

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 12 月 16 日 (16.12.2004)

PCT

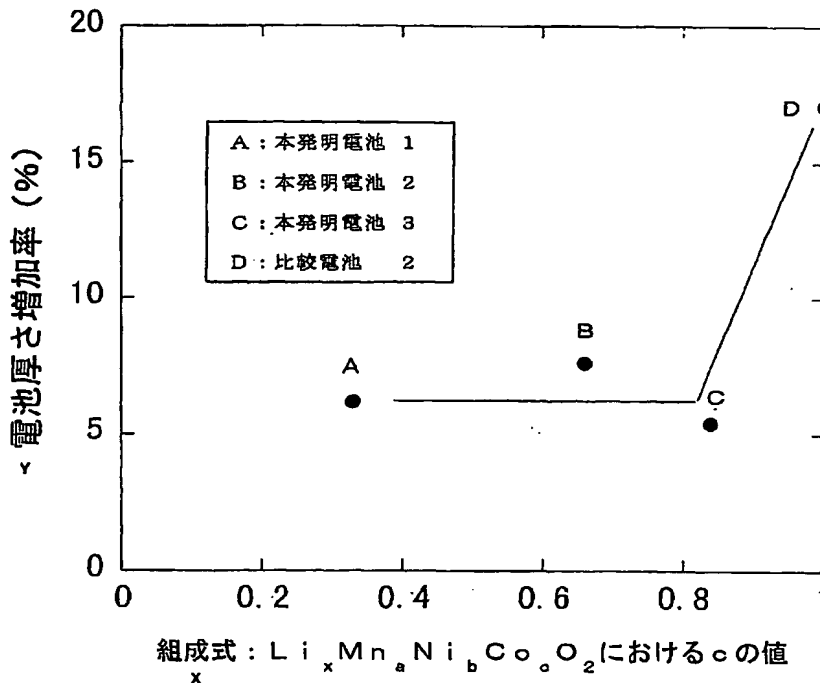
(10) 国際公開番号
WO 2004/109824 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 4/58, 10/40 (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 株式会社
ユアサコーポレーション (YUASA CORPORATION)
[JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市 古曽部町二丁目
3 番 2 1 号 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/003542
- (22) 国際出願日: 2004 年 3 月 17 日 (17.03.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2003-157505 2003 年 6 月 3 日 (03.06.2003) JP
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 倉富 純一 (KU-
RATOMI, Junichi) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市
古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社ユアサコーポ
レーション内 Osaka (JP). 井口 隆明 (IGUCHI, Takaaki)
[JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市 古曽部町二丁目
3 番 2 1 号 株式会社ユアサコーポレーション内 Os-
aka (JP). 伊藤 明師 (ITO, Akinori) [JP/JP]; 〒569-1115

[続葉有]

(54) Title: NONAQUEOUS ELECTROLYTE CELL

(54) 発明の名称: 非水電解質電池



A...INVENTIVE CELL 1
B...INVENTIVE CELL 2
C...INVENTIVE CELL 3
D...REFERENCE CELL 2
X...COMPOSITION FORMULA: VALUE OF c IN $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$
Y...INCREASE RATE IN CELL THICKNESS (%)

(57) Abstract: A nonaqueous electrolyte cell in which excellent cell performance is ensured after preservation by controlling swelling of the cell during high temperature preservation. The nonaqueous electrolyte cell has a specified constitution of nonaqueous electrolyte, and is characterized by being combined with a positive electrode active substance having specified crystal structure and composition. The nonaqueous electrolyte cell comprising a positive electrode, a negative electrode and nonaqueous electrolyte, characterized in that the nonaqueous electrolyte contains at least cyclic carbonate having a carbon-carbon π bond, and the positive electrode is represented by a composition formula $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ (where, $0 \leq x \leq 1.1$, $a+b+c=1$, $|a-b| < 0.05$, $0 < c < 1$) and contains a positive electrode active substance of a composite oxide having an α - NaFeO_2 type crystal structure.

(57) 要約: 本発明の課題は、高温保存時における電池の膨れを抑え、保存後の電池性能に優れた非水電解質電池を提供することにある。そして、本発明は、非水電解質の構成を特定のものとし、かつ、特定の結晶構造及び組成を有する正極活物質と組み合わせることを特徴とする。すなわち、「正

[続葉有]

WO 2004/109824 A1



大阪府 高槻市 古曽部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社
 ユアサコーポレーション内 Osaka (JP). 塩崎 竜二
 (SHIOZAKI,Ryuji) [JP/JP]; 〒180-0011 東京都 武蔵野
 市 八幡町二丁目 5 番 3 号 9 0 3 Tokyo (JP). 河野 健次
 (KONO,Kenji) [JP/JP]; 〒569-1115 大阪府 高槻市 古曽
 部町二丁目 3 番 2 1 号 株式会社ユアサコーポレー
 ション内 Osaka (JP).

- (74) 代理人: 内藤 照雄 (NAITO,Teruo); 〒107-6012 東京都
 港区 赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク森ビル 1 2 階
 信栄特許事務所 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
 可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
 BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
 DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
 ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
 LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI,

NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG,
 SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
 VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が
 可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL,
 SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,
 KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY,
 CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,
 NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
 CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
 各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
 のガイダンスノート」を参照。

極、負極及び非水電解質を備えた非水電解質電池において、前記非水電解質は、炭素-炭素 π 結合を有する環状カー
 ボネートを少なくとも含有し、前記正極は、組成式: $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ (但し、 $0 \leq x \leq 1.1$ 、 $a+b+c=1$ 、 $|a-b| < 0.05$ 、 $0 < c < 1$ で
 ある) で表され、 α - NaFeO_2 型結晶構造を有する複合酸化物からなる正極活物質を含んでいる」ことを特徴とする。

明 細 書

非水電解質電池

技術分野

本発明は、非水電解質電池に関し、特に、非水電解質電池に用いられる非水電解質及び正極活物質に関する。

背景技術

非水電解質電池は、高エネルギー密度が得られることから、近年、高性能化・小型化が進む電子機器用の小型電源として、また、電力貯蔵設備・電気自動車等の大容量電源として注目されている。

一般に、非水電解質電池は、正極にリチウム遷移金属複合酸化物等が、負極にリチウム金属、リチウム合金、リチウムイオンを吸蔵放出可能な炭素質材料等が、非水電解質として非水溶媒に電解質塩が溶解している電解液等が用いられている。

前記リチウム遷移金属複合酸化物としては LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 等が知られている。なかでも、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有する LiCoO_2 は、高エネルギー密度を有することから広く用いられている。最近では、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウムマンガンニッケルコバルト複合酸化物について後記非特許文献1～3に報告されている。これらの報告によれば、空間群 $R\bar{3}m$ で表される層状構造の6bサイトに占有するMn、Ni、Coが規則的に配列し、超格子構造を形成した場合に6bサイトで形成する層が強固となり、リチウム引き抜きによる酸素間の反発を緩和すると考えられている。(なお、空間群の標記に関し、本来は、3の上にバー“ $\bar{}$ ”を付して表記すべきところ、本明細書では、便宜上、“ $R\bar{3}m$ ”と表記することとする。)

前記非水電解質としては、電解質塩が非水溶媒に溶解しているものが一般的に用いられている。そして、上記電解質塩としては、六フッ化リン酸リチウム(LiPF_6)が広く用いられており、また、上記非水溶媒としては、高誘電率溶媒として、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネート等の環状炭酸エステルや、 γ -ブチロラクト

ン等の環状カルボン酸エステル、などが広く知られている。

ここで、前記非水溶媒は、概して酸化分解電位が貴であるため、正極側では安定に存在するものの、還元分解電位が比較的貴であるため、負極側で分解することがある。この分解を防ぐ手段として、金属リチウムの電位に対して約1 V 貴な電位で還元されるビニレンカーボネートやその誘導体を前記非水電解質に添加する技術が、例えば後記特許文献1～4に開示されている。非水電解質にビニレンカーボネートを添加することにより、負極表面にビニレンカーボネートの分解生成物からなる被膜が形成され、非水溶媒の分解を防ぐものとされている。

非特許文献1：Z. ルー(Z. Lu), D. D. マクネイル(D. D. Macneil), J. R. ダー
ン(J. R. Dahn), 「エレクトロケミカル・アンド・ソリッド・ステート・レターズ
(Electrochemical and Solid-State Letters)」, (米国), 2001 年, 第4巻第12
号, p. A200～A203

非特許文献2：小山(Y. Koyama), 田中(I. Tanaka), 安達(H. Adachi), 牧村(Y. Makimu
ra), 薮内(N. Yabuuchi), 小槻(T. Ohzuku), 「第42回電池討論会予稿集」, (日
本), 2001 年, p. 50～51

非特許文献3：牧村(Y. Makimura), 薮内(N. Yabuuchi), 小槻(T. Ohzuku), 小山(Y. Koya
ma), 「第42回電池討論会予稿集」, (日本), 2001 年, p. 52～53

特許文献1：特開平8-45545号公報

特許文献2：特開平11-67266号公報

特許文献3：特開2001-85059号公報

特許文献4：特開2001-126763号公報

発明の開示

従来の非水電解質電池では、高温環境下で長く放置されると、電池に膨れが生じたり、充電しても放電可能な容量の回復が充分でない、といった問題点があった。

本発明は、上記問題点に鑑み成されたものであって、その課題(目的)とするところは、高温保存時における電池の膨れを抑え、保存後の電池性能に優れた非水電解質電池を提供することである。

上記課題を解決するため、本発明者等は、鋭意検討の結果、非水電解質の構成を特定のものとし、かつ、特定の結晶構造及び組成を有する正極活物質と組み合わせることにより、上記課題が解決されることを見いだした。本発明の構成は、次の通りである。但し、作用機構については推定を含んでおり、その作用機構の“成否”は、本発明を制限するものではない。

本発明は、正極、負極及び非水電解質を備えた非水電解質電池において、前記非水電解質は、炭素－炭素 π 結合を有する環状カーボネートを少なくとも含有し、前記正極は、組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ （但し、 $0 \leq x \leq 1.1$ 、 $a + b + c = 1$ 、 $|a - b| < 0.05$ 、 $0 < c < 1$ である）で表され、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有する複合酸化物からなる正極活物質を含んでいることを特徴とする非水電解質電池である。

また、本発明は、正極、負極及び非水電解質を備えた非水電解質電池において、前記正極は、組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ （但し、 $0 \leq x \leq 1.1$ 、 $a + b + c = 1$ 、 $|a - b| < 0.05$ 、 $0 < c < 1$ である）で表され、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有する複合酸化物からなる正極活物質を含み、炭素－炭素 π 結合を有する環状カーボネートを少なくとも含有した非水電解質を用いて作製したことを特徴とする非水電解質電池である。

炭素－炭素 π 結合を有する環状カーボネートを少なくとも含む非水電解質を用いて非水電解質電池を作製することにより、負極表面にリチウムイオン透過性の保護被膜が形成されるため、他の非水溶媒の分解を抑制できるので、膨れの原因となるガス発生等が抑えられ、電池性能を向上させることができる。

ここで、前記炭素－炭素 π 結合を有する環状カーボネートは、ビニレンカーボネート、スチレンカーボネート、カテコールカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1－フェニルビニレンカーボネート、1，2－ジフェニルビニレンカーボネートからなる群から選ばれる1種以上とすることが好ましい。

非水電解質に含有の炭素－炭素 π 結合を有する環状カーボネートを上記群から選ばれたものとするにより、初充電時に負極表面に形成されるリチウムイオン透過性の保護被膜が、より緻密で、且つ、リチウムイオン透過性に優れたものとなるため、非水電解質を構成するその他の非水溶媒の分解をより効果的に抑制でき、2サイクル

目以降の充放電を充分に行うことができ、充放電効率を向上させることができる。なお、初充電とは、電池を構成して最初に行う充電のことをいう。

本発明者等は、炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートを少なくとも含む前記非水電解質を用いた非水電解質電池において、正極に用いる正極活物質について検討を重ねたところ、驚くべきことに、正極に用いる正極活物質の結晶構造と化学組成を特定のものとすることにより、特に、高温で保存したときの電池の膨れを抑え、保存後の電池特性に優れたものとする顕著な効果が発揮されることを見いだした。

即ち、正極活物質に従来の LiCoO_2 を用いた非水電解質電池では、炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートの一種であるビニレンカーボネートを含有させた非水電解質を用いた場合であっても、電池を充電末の状態に高温環境下に長期放置した場合には、電池の膨れや容量低下が大きいものに対し、同じくビニレンカーボネートを含有させた非水電解質を用いた電池において、正極活物質に、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、特定の化学組成を有するリチウムマンガンニッケルコバルト複合酸化物を用いると、電池を充電末の状態に高温環境下に長期放置した場合の電池の膨れや容量低下が顕著に抑制されることを見いだした。さらに、前記 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウムマンガンニッケルコバルト複合酸化物の組成範囲をさらに特定のものとすることにより、電池の膨れや容量低下の抑制効果がより顕著に発現することを見いだした。

この作用効果については現時点では必ずしも明らかではない。非水電解質を構成する材料の酸化分解電位は、高誘電率溶媒であるエチレンカーボネートやエチルメチルカーボネートにおいては、約 $5.5\text{ V (v. s. Li/Li}^+)$ であるのに対し、ビニレンカーボネートにおいては、約 $4.5\text{ V (v. s. Li/Li}^+)$ である。一方、前記 LiCoO_2 の作動電位と、本発明者等が検討に用いた $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有するリチウムマンガンニッケルコバルト複合酸化物の作動電位とは殆ど差がない。このことから、単に電位が関係しているものとは考え難い。現在までの本発明者等の知見によれば、非水電解質を構成する材料の一部と正極活物質材料との間で生じる反応の種類に差があり、その反応に関連する物質が負極側に作用し、負極表面の被膜の状態に影響を与えていることが強く示唆されている。

また、本発明の非水電解質電池に用いる負極は、グラファイトを含むものとするこ
とが好ましい。グラファイトは、金属リチウム電位(水溶液の場合、 $-3.045\text{ V v. s. NHE}$)に極めて近い作動電位を有し、かつ、充放電における不可逆容量を少なく
できることから、高作動電圧を有し、高エネルギー密度である非水電解質電池を得る
ことができる。

また、本発明は、前記非水電解質は、無機リチウム塩と、パーフルオロアルキル基
を有する有機リチウム塩とを混合して用いていることを特徴とした非水電解質電池で
ある。このような構成によれば、高温保存性能をより向上させることができる。

図面の簡単な説明

第1図は、実施例に係る非水電解質電池の断面図である。

第2図は、実施例に係る電池の高温保存性能(電池厚さ増加率)を示すグラフである。

第3図は、実施例に係る電池の高温保存性能(0.2 I t 回復容量維持率)を示すグラフ
である。

第4図は、実施例に係る電池の高温保存性能(1.0 I t 回復容量維持率)を示すグラフ
である。

第5図は、実施例に係る電池の電気化学的特性(2 I t 高率放電特性)を示すグラフで
ある。

なお、第1図中の符号は、1は正極、11は正極合剤、12は正極集電体、2は負
極、21は負極合剤、22は負極集電体、3はセパレータ、4は極群、5は金属樹脂
複合フィルムである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態について詳述するが、本発明は、これらの記載に限定さ
れるものではない。

本発明において、非水電解質を構成する非水溶媒としては、一般に、非水電解質電
池用非水電解質に使用される非水溶媒が使用できる。例えば、環状カーボネート(プ
ロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、クロロエチ
レンカーボネート等)、環状エステル(γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、ブ

ロピオラクトン等)、鎖状カーボネート(ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジフェニルカーボネート等)、鎖状エステル(酢酸メチル、酪酸メチル等)、テトラヒドロフランまたはその誘導体、エーテル類(1, 3-ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、メトキシエトキシエタン、メチルジグリム等)、ニトリル類(アセトニトリル、ベンゾニトリル等)、などの単独またはそれら2種以上の混合物等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。また、一般に非水電解質に添加して用いられることのある難燃性溶媒であるリン酸エステル類を使用することもできる。例えば、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸エチルジメチル、リン酸ジエチルメチル、リン酸トリプロピル、リン酸トリブチル、リン酸トリ(トリフルオロメチル)、リン酸トリ(トリフルオロエチル)、リン酸トリ(トリパーフルオロエチル)等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。

ここで、本発明の効果を効果的に発揮させるためには、非水電解質を構成する非水溶媒が1種以上の、炭素-炭素 π 結合を有さない環状有機化合物を含むものとするのが好ましい。これにより、前記した π 結合を有する環状カーボネートの添加量を少量とした場合でも、負極表面に形成されるリチウムイオン透過性の保護被膜が、特に緻密で、且つ、リチウムイオン透過性に優れたものとなるため、非水電解質を構成する非水溶媒(但し、前記炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートを除く)の分解をより効果的に抑制できる。

前記環内に炭素-炭素 π 結合を有するカーボネート及び非水溶媒としての前記炭素-炭素 π 結合を有さない環状有機化合物が、非水電解質全体に占める量は、両者を合計して非水電解質の全重量に対して0.01重量%~20重量%であることが好ましく、より好ましくは0.10重量%~10重量%である。非水電解質の全重量に対して0.01重量%以上とすることによって、初充電時における非水電解質を構成する非水溶媒の分解をほぼ完全に抑制し、充電をより確実に行うことができる。また、非水電解質の全重量に対して20重量%以下とすることによって、炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートや非水溶媒としての炭素-炭素 π 結合を有さない環状有機化合物等の正極側での分解を最小限とすることができるので、十分な電池性能を有

する非水電解質電池とすることができる。なお、前記炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートと前記炭素-炭素 π 結合を有さない環状有機化合物との含有比は、任意に選択することができる。

特に、前記炭素-炭素 π 結合を有さない環状有機化合物を、高誘電率を有し炭素-炭素 π 結合を有さない環状カーボネートの中から選択することが好ましく、なかでも、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びブチレンカーボネートからなる群から選ばれる1種以上とすることが好ましい。

非水電解質を構成する電解質塩としては、一般に非水電解質電池に使用される広電位領域において安定である電解質塩が好適に使用できる。例えばリチウム塩では、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiC}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_3$ 等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。なお、 LiPF_6 や LiBF_4 などの無機リチウム塩と、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ や $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ などのパーフルオロアルキル基を有する有機リチウム塩とを混合して用いると、非水電解質の粘度を低く保つことができるだけでなく、高温保存性能を向上させる効果があるため、より好ましい。

非水電解質中の電解質塩の濃度としては、高い電池特性を有する非水電解質電池を確実に得るために、0.1 mol/l～5 mol/l が好ましく、さらに好ましくは、1 mol/l～2.5 mol/l である。

正極活物質として用いる $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有する Li-Mn-Ni-Co 系複合酸化物において、MnとNiの組成比はほぼ1:1とすることが好ましい。前記複合酸化物は、前駆体の熱処理によって作製することが一般的であるが、このとき、Ni量に対してMn量が多すぎると、熱処理の過程で Li_2MnO_3 等を生成しやすくなり、形成される複合酸化物は均一性を失うこととなる。

例えば、 Li_2MnO_3 が共存すると、前記 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有する Li-Mn-Ni-Co 系複合酸化物に対するリチウムイオンの挿入・脱離の可逆性を向上させる働きを持つが、 Li_2MnO_3 は単独では4 V付近の電位において電気化学的

に不活性な物質であることから推察されるように、大量に存在すると容量を低下させる原因となる。逆に、Mn量に比較してNi量が多い場合には、形成されるLi-Mn-Ni-Co系複合酸化物は、エックス線回折測定上は結晶構造が均一となるが、6bサイト中のNi量が多くなるために充電時の熱安定性が低下する虞があるので好ましくない。従って、組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ において、 $|a-b| < 0.05$ とすることが必要である。

なお、複合酸化物中のMn、Ni、Coといった6bサイトの元素は、一部が異種元素Mで置換されていてもよい。即ち、ここで、異種元素Mは、Mn、Ni、Co、Li及びOを除く1種以上の1～16族の元素であって、前記6bサイトの元素と置換しうる元素であることが好ましい。例えば、Be, B, V, C, Si, P, Sc, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Se, Sr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, Ba, Ta, W, Pb, Bi, Fe, Cr, Ni, Ti, Zr, Nb, Y, Al, Na, K, Mg, Ca, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらは単独で用いてもよく、2種以上混合して用いてもよい。なかでも、V, Al, Mg, Cr, Ti, Cu, Znのいずれかを用いると、高率放電性能に特に顕著な効果が得られるため、さらに好ましい。但し、異種元素Mの量が多すぎると、正極活物質としての電気化学的容量を低下させる虞があるので、組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ で表され、 $a+b+c+d=1$ であり、dの値を0.1以下とすることが好ましい。

前記6bサイトの一部を異種元素で置換する方法としては、前駆体を熱処理することによって複合酸化物を作製する場合には、その前駆体にあらかじめ異種元素を添加する方法を用いてもよい。また、複合酸化物を作製した後にイオン交換法等により異種元素を置換する方法を用いてもよい。しかし、これらに限定されるものではない。

本発明に係るLi-Mn-Ni-Co系複合酸化物は、既に述べた通り、6bサイト内の元素が均一に混合拡散されていることが重要であるが、それ以上に、複合酸化物の作製工程において、マンガン、ニッケルあるいはコバルトがリチウムと反応して別形態の複合酸化物を形成する反応を抑えることが重要となる。特にマンガンやニッケルは、熱処理時の固相拡散速度が遅く、 Li_2MnO_3 （空間群C2-m）のような化合物が形成した場合には目的とする LiMO_2 型酸化物（空間群R3-m）へ相変化し

ないため、特に注意を要する。

上記問題を解決するためには、遷移金属元素種が均一である前駆体を作製し、Li化合物と混合し、熱処理によって固相反応させることで好適に作製することができる。

前記前駆体は、複合水酸化物や複合炭酸塩として得るようにすると作製が容易である。なかでも、複合水酸化物として得るようにすると、作製が簡単である上、二次粒子形態の制御が容易となるため、より好ましい。

次に、本発明に係るLi-Mn-Ni-Co系複合酸化物を作製するために用いることのできる前記前駆体の好ましい形態とその作製方法について説明する。

前記前駆体は、Ni(OH)₂型結晶構造におけるNiサイトに、Mn原子及び必要に応じてCo原子が、Ni原子と均一に配置された化合物であることが好ましい。ここで、前駆体結晶を構成するMn原子の価数は2価であることが好ましい。前駆体結晶が2価のMnを主として含むものとするにより、熱処理後の生成物中に不純物相であるLi₂MnO₃の生成を少なくすることができる。このLi₂MnO₃は、4V付近において電気化学的に不活性な物質であり、複合酸化物の結晶構造を安定化する働きがあるものの、容量低下の要因となるため、複合酸化物(正極活物質)中に含まれるLi₂MnO₃の含有量が多くなりすぎないようにすることが好ましいためである。

前記前駆体を作製する方法については、上記した条件を満たすものであれば特に限定されるものではないが、反応液として水酸化ナトリウム水溶液等のアルカリ水溶液中に少なくともNi及びMnを含んだ酸性水溶液を滴下して沈澱を形成させる「共沈法」を採用してもよい。「共沈法」において得られた沈殿物を乾燥することにより前駆体が得られる。「共沈法」を採用することにより、目的とする最終生成物である複合酸化物としてLiの脱離・挿入反応に伴う結晶構造の安定性が高いものを得やすく、とりわけ高い電池性能を示す正極活物質を作製することができる。

「共沈法」を採用した場合において、前駆体が2価のMnを主として含むものとするためには、第一に、反応液のpHを11以上のアルカリ性に保つことが重要である。なお、反応液のpHが上がりすぎると、沈殿物の生成速度が速くなりすぎ、前駆体の密度が下がる傾向となる。この観点から、反応液のpHは13以下が好ましく、12以下がより好ましい。第二に、反応液中を還元雰囲気中に保つことが極めて重要である。

以上の条件により、Mnの価数が2価に保たれ、生成した沈殿物を乾燥した前駆体は $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型構造を主として含む結晶となる。上記の条件が保てないと、水や炭酸アニオン等のアニオン種が結晶構造内に取り込まれやすくなると共に、Mnの価数が増加しやすく、生成した沈殿物を乾燥した前駆体は $\alpha\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型構造を多く含んだものとなる。反応液を還元雰囲気を保つ方法としては、反応液にヒドラジン等の還元剤を入れたり反応容器内を不活性ガスで満たすことによって酸素を取り除き、反応系内を還元雰囲気とすることができる。

「共沈法」において、前駆体の原料となる遷移金属化合物としては、アルカリ水溶液と沈殿反応を形成するものであれば特に限定されないが、水に対する溶解度の高い金属塩を用いることが好ましい。溶解度の高い金属塩としては、Mn化合物としては、酸化マンガン、炭酸マンガン、硫酸マンガン、硝酸マンガン等を、Ni化合物としては、水酸化ニッケル、炭酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸ニッケル等を、Co化合物としては、硫酸コバルト、硝酸コバルト等を一例として挙げることができる。

また、「共沈法」において、反応液中にアンモニウムイオンを存在させておくことが好ましい。アンモニウムイオンが存在することにより、前記沈殿反応速度が金属-アンミン錯体形成反応を経由することによって緩和されるため、結晶配向性がよく、組成が均一となり、二次粒子形状の整った沈殿を生成させることができる。なかでも、反応液中のアンモニウムイオン量を、該反応液内に存在するMn, Ni, Coといった原料に由来する金属イオン量に対して過剰とした条件下で結晶成長の核を発生・成長させると、極めて均質で嵩高い沈殿物が生成するので好ましい。アンモニウムイオンを存在させる方法としては、硫酸アンモニウム、アンモニア水等を反応液系内に投入することが挙げられる。逆に、アンモニウムイオンが存在しないと、前記金属イオンが酸-塩基反応によって急速に沈殿形成するため、結晶配向が無秩序となり、粒子形状が不均一で粒子内部組成の不均一な沈殿が生成する傾向がある。

なお、「共沈法」に係る反応条件のうち、反応器形状や回転翼の種類といった装置因子や、反応槽内に沈殿物が滞在する時間、反応槽温度、総イオン量、酸化数調整剤の濃度などの諸因子を選択することで、前記共沈化合物の粒子形状や嵩密度、表面積などの物性を若干制御することも可能である。

また、前記複合酸化物は、遷移金属元素としてMn及びNiを有し $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$

型結晶構造を有する化合物を主として含む前駆体と、Li化合物と、必要に応じてCo化合物からなる前駆体とを混合して熱処理することによって得られるものとしてもよい。この場合、前記Co化合物からなる前駆体は、酸化物または炭酸化物塩が好ましい。Coの酸化物としては、一酸化コバルト、オキシ水酸化コバルト、四三酸化コバルトが、Coの炭酸化物塩としては、塩基性炭酸コバルトが挙げられる。

また、前駆体は、下記に例示するCo化合物上にMn及びNiの化合物を被覆処理することによって作製してもよい。即ち、Co化合物の懸濁液中にMnおよびNiの入った溶液を滴下することで均一にMn-Ni沈殿を析出させることによって作製できる。ここでのCo化合物としては、溶解度が低いものであれば特に限定されないが、好ましくは、酸化コバルト(II)、水酸化酸化コバルト(III)、四三酸化二コバルト(III)-コバルト(II)、水酸化コバルト(II)などを使用すると良い。先に述べたとおり、Mnの価数増加を抑えるため、反応系内部は還元雰囲気にする必要がある。また、Co化合物上に均一に結晶成長させるためには、アンモニウムイオンの存在が基本的に必要であるが、すでにCo化合物が存在するので、条件によっては存在させる必要がない場合がある。

前駆体とLi化合物との混合については、各々の粉体を機械的に混合する方法を用いることができる。その混合比 $[Li : (Mn + Ni + Co)]$ は、目的とする組成に応じて所定モル量必要となるが、Li化合物をやや過剰量とすると、焼成によるLiの逸失分を相殺して目的とする量論組成を得ることができるので好ましい。熱処理後の複合酸化物の原子比 $[Li / (Mn + Ni + Co)]$ が、結果として1.35未満、より好ましくは1.2以下、最も好ましくは1.10以下とし、0.95超過となるようにすると、高いエネルギー密度と高い充放電サイクル性能を有するリチウム二次電池用正極活物質とすることができる。前記比が1.35以上であると、活物質表面で過剰のLi化合物が蓄積し、放電容量が低下する虞が高い。また、前記が0.95以下であると、不足する電荷を補償するために酸素欠損が発生するなどして構造変化が起こるために、Li移動が阻害され、電池性能が大きく低下する虞がある。

前駆体とLi化合物との混合物を熱処理するに当たって、前記熱処理温度は、900℃以上1050℃以下が好ましく、より好ましくは950℃～1025℃である。熱処理温度が900℃未満であると、Liの移動を妨げる構造的要因が生じるためか、放

電容量が低下するという問題を生じやすい。一方、熱処理温度が 1050°C を超過しても合成が可能であるが、熱処理温度が 1050°C を超えると、粒子の高密度化が進み電池性能が低下するという問題や、熱処理中にLiが揮発しやすいため、目的とする組成の複合酸化物が得られにくいといった問題が生じやすい。さらに、熱処理温度が 1050°C を超えると、結晶構造的にも前記6 a サイトと6 b サイト間で原子交換が過度に起こるため、電池性能は低下傾向を示す。以上の観点から、熱処理温度を 900°C 以上 1050°C 以下(好ましくは 950°C 以上 1025°C 以下)の範囲とすることによって、特に高いエネルギー密度を示し、充放電サイクル性能に優れたリチウム二次電池用正極活物質を合成することができるため好ましい。

前記熱処理時間は、3時間以上50時間以下が好ましい。熱処理時間が50時間を超えると、熱処理中にLiが揮発しやすいため、目的とする組成の複合酸化物が得られにくく、実質的に電池性能が劣る傾向となる。一方、熱処理時間が3時間未満であると、結晶の発達が悪く、電池性能にも劣る結果となる虞がある。

熱処理雰囲気は、酸素を含んだ雰囲気とすることが好ましい。特に、熱処理工程のうち、同工程の終段にあたる温度を降下させる段階以降においては、生成した複合酸化物の結晶構造から酸素原子が脱離する傾向があるため、酸素を含んだ雰囲気とすることが極めて好ましい。酸素を含んだ雰囲気としては、空気が挙げられる。

本発明に係る非水電解質電池の負極に用いる材料としては、炭素質材料、金属酸化物(スズ酸化物、珪素酸化物等)、さらにこれらの物質に負極特性を向上させる目的でリンやホウ素を添加し改質を行った材料等が挙げられる。炭素質材料の中でもグラファイトは、金属リチウムに極めて近い作動電位を有するので、電解質塩としてリチウム塩を採用した場合に自己放電を少なくでき、かつ、充放電における不可逆容量を少なくできるので、負極材料として好ましい。以下に、好適に用いることのできるグラファイトのX線回折等による分析結果を示す；

格子面間隔 (d_{002})	0.333から0.350ナノメートル
a 軸方向の結晶子の大きさ L_a	20ナノメートル以上
c 軸方向の結晶子の大きさ L_c	20ナノメートル以上
真密度	2.00から2.25 g/cm^3

また、グラファイトに、スズ酸化物、ケイ素酸化物等の金属酸化物、リン、ホウ素、アモルファスカーボン等を添加して改質を行うことも可能である。特に、グラファイトの表面を上記の方法によって改質することで、電解液の分解を抑制し電池特性を高めることが可能であり望ましい。さらに、グラファイトに対して、リチウム金属、リチウム-アルミニウム、リチウム-鉛、リチウム-スズ、リチウム-アルミニウム-スズ、リチウム-ガリウム、および、ウッド合金等のリチウム金属含有合金等を併用することや、あらかじめ電気化学的に還元することによってリチウムが挿入されたグラファイト等も負極活物質として使用可能である。

本発明に係る非水電解質電池を製造する方法や手段については、特に限定されるものではないが、例えば、正極、負極、セパレータから構成される発電要素を、外装材からなる電池用パッケージの内に入れ、次いで、電池用パッケージの内に液状の非水電解質を注液し、最終的に封止して得る方法を用いてもよく、また、例えばコイン型電池のように、正極、負極、セパレータを、正極収納部、負極収納部、セパレータ収納部を有する電池用パッケージの各収納部にそれぞれ独立して収納し、次いで、外装材からなる電池用パッケージ内に非水電解質を注液し、最終的に封止して得る方法を用いても良い。

前記正極および負極は、主要構成成分である前記活物質の他に、導電剤および結着剤を構成成分として作製されることが好ましい。

導電剤としては、電池特性に悪影響を及ぼさない電子伝導性材料であれば限定されないが、通常、天然黒鉛（鱗状黒鉛、鱗片状黒鉛、土状黒鉛等）、人造黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、カーボンウイスキー、炭素繊維、金属粉（銅、ニッケル、アルミニウム、銀、金等の粉）、金属繊維、導電性セラミックス材料等の導電性材料を1種又はそれらの混合物として含ませることができる。

これらの中で、導電剤としては、導電性及び塗工性の観点よりアセチレンブラックが望ましい。導電剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1重量%～50重量%が好ましく、特に、2重量%～30重量%が好ましい。これらの混合方法は、物理的な混合であり、その理想とするところは均一混合である。そのため、V型混合機、S型混合機、掻き機、ボールミル、遊星ボールミルといったような粉体混合機を乾

式、あるいは、湿式で混合することが可能である。

なお、正極活物質の粉体及び負極活物質の粉体の少なくとも表面層部分を電子伝導性やイオン伝導性の良いもの、あるいは、疎水基を有する化合物で修飾することも可能である。例えば、金、銀、カーボン、ニッケル、銅等の電子伝導性のよい物質や、炭酸リチウム、ホウ素ガラス、固体電解質等のイオン伝導性のよい物質、あるいは、シリコンオイル等の疎水基を有する物質をメッキ、焼結、メカノフュージョン、蒸着、焼き付け等の技術を応用して被覆することが挙げられる。

正極活物質の粉体及び負極活物質の粉体は、平均粒子サイズ $100\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。特に、正極活物質の粉体は、非水電解質電池の高出力特性を向上する目的で $10\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。粉体を所定の形状で得るためには粉碎機や分級機が用いられる。例えば、乳鉢、ボールミル、サンドミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、ジェットミル、カウンタージェットミル、旋回気流型ジェットミルや篩等が用いられる。粉碎時には水、あるいは、ヘキサン等の有機溶剤を共存させた湿式粉碎を用いることもできる。分級方法としては、特に限定はなく、篩や風力分級機などが、乾式、湿式ともに必要に応じて用いられる。

結着剤としては、通常、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン等の熱可塑性樹脂、エチレン-プロピレンジエンターポリマー(E P D M)、スルホン化E P D M、スチレンブタジエンゴム(S B R)、フッ素ゴム等のゴム弾性を有するポリマー、カルボキシメチルセルロース等の多糖類等を1種または2種以上の混合物として用いることができる。また、多糖類のようにリチウムと反応する官能基を有する結着剤をリチウム電池に用いる場合には、例えば、メチル化するなどしてその官能基を失活させておくことが望ましい。結着剤の添加量は、正極または負極の総重量に対して1重量%~50重量%が好ましく、特に2重量%~30重量%が好ましい。

正極活物質または負極活物質、導電剤および結着剤をトルエン等の有機溶剤あるいは水を添加して混練し、電極形状に成形して乾燥することによって、それぞれ正極および負極を好適に作製できる。

なお、正極が正極用集電体に密着し、負極が負極用集電体に密着するように構成されるのが好ましく、例えば、正極用集電体としては、アルミニウム、チタン、ステン

レス鋼、ニッケル、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス等の他に、接着性、導電性および耐酸化性向上の目的で、アルミニウムや銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。負極用集電体としては、銅、ニッケル、鉄、ステンレス鋼、チタン、アルミニウム、焼成炭素、導電性高分子、導電性ガラス、Al-Cd合金等の他に、接着性、導電性、耐酸化性向上の目的で、銅等の表面をカーボン、ニッケル、チタンや銀等で処理した物を用いることができる。これらの材料については、表面を酸化処理することも可能である。

集電体の形状については、フォイル状の他、フィルム状、シート状、ネット状、パンチ又はエキスパンドされたもの、ラス体、多孔質体、発泡体、繊維群の形成体等が用いられる。厚さの限定は特にないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ のものが用いられる。これらの集電体の中で、正極用集電体としては、耐酸化性に優れているアルミニウム箔が、負極用集電体としては、還元場において安定であり、且つ導電性に優れ、安価な銅箔、ニッケル箔、鉄箔、および、それらの一部を含む合金箔を使用することが好ましい。さらに、粗面表面粗さが $0.2 \mu\text{mRa}$ 以上の箔であることが好ましく、これにより正極および負極と集電体との密着性は優れたものとなる。よって、このような粗面を有することから、電解箔を使用するのが好ましい。特に、ハナ付き処理を施した電解箔は最も好ましい。

非水電解質電池用セパレータとしては、優れたレート特性を示す微多孔膜や不織布等を、単独あるいは併用することが好ましい。非水電解質電池用セパレータを構成する材料としては、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等に代表されるポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等に代表されるポリエステル系樹脂、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-パーフルオロビニルエーテル共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-フルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロアセトン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン共重合体、フッ化ビニリデン-プロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-トリフルオロプロピレン

共重合体、フッ化ビニリデン-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、フッ化ビニリデン-エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体等を挙げることができる。

非水電解質電池用セパレータの空孔率は強度の観点から98体積%以下が好ましい。また、充放電特性の観点から空孔率は20体積%以上が好ましい。

また、非水電解質電池用セパレータは、例えば、アクリロニトリル、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、メチルメタアクリレート、ビニルアセテート、ビニルピロリドン、ポリフッ化ビニリデン等のポリマーと電解液とで構成されるポリマーゲルを用いてもよい。

さらに、非水電解質電池用セパレータは、上述したような多孔膜や不織布等とポリマーゲルを併用して用いると、電解液の保液性が向上するため望ましい。即ち、ポリエチレン微孔膜の表面及び微孔壁面に厚さ数 μm 以下の親溶媒性ポリマーを被覆したフィルムを形成し、該フィルムの微孔内に電解液を保持させることで、この親溶媒性ポリマーがゲル化する。

上記親溶媒性ポリマーとしては、ポリフッ化ビニリデンの他、エチレンオキシド基やエステル基等を有するアクリレートモノマー、エポキシモノマー、イソシアネート基を有するモノマー等が架橋したポリマー等が挙げられる。架橋にあたっては、熱、紫外線(UV)や電子線(EB)等の活性光線等を用いることができる。

上記親溶媒性ポリマーには、強度や物性制御の目的で、架橋体の形成を妨害しない範囲の物性調整剤を配合して使用することができる。該物性調整剤の例としては、無機フィラー類(酸化ケイ素、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化鉄などの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの金属炭酸塩)、ポリマー類(ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリアクリロニトリル、ポリメチルメタクリレート等)などが挙げられる。該物性調整剤の添加量は、架橋性モノマーに対して通常50重量%以下、好ましくは20重量%以下である。

前記アクリレートモノマーについて例示すると、二官能以上の不飽和モノマーが好適に挙げられ、より具体例には、2官能(メタ)アクリレート[エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、アジピン酸・ジネオ

ペンチルグリコールエステルジ(メタ)アクリレート、重合度2以上のポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、重合度2以上のポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリオキシエチレン/ポリオキシプロピレン共重合体のジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサメチレングリコールジ(メタ)アクリレート等]、3官能(メタ)アクリレート〔トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート、グリセリンのプロピレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート、グリセリンのエチレンオキシド、プロピレンオキシド付加物のトリ(メタ)アクリレート等]、4官能以上の多官能(メタ)アクリレート〔ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジグリセリンヘキサ(メタ)アクリレート等]が挙げられる。これらのモノマーを単独もしくは、併用して用いることができる。

前記アクリレートモノマーには、物性調整等の目的で1官能モノマーを添加することもできる。該一官能モノマーの例としては、不飽和カルボン酸〔アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、けい皮酸、ビニル安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、メサコン酸、メチレンマロン酸、アコニット酸等]、不飽和スルホン酸〔スチレンスルホン酸、アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等]、または、それらの塩〔Li塩、Na塩、K塩、アンモニウム塩、テトラアルキルアンモニウム塩等]、などが挙げられる。

また、上記不飽和カルボン酸をC1～C18の脂肪族または脂環式アルコール、アルキレン(C2～C4)グリコール、ポリアルキレン(C2～C4)グリコール等で部分的にエステル化したもの〔メチルマレート、モノヒドロキシエチルマレート等]、および、アンモニア、1級または2級アミンで部分的にアミド化したもの〔マレイン酸モノアミド、N-メチルマレイン酸モノアミド、N,N-ジエチルマレイン酸モノアミド等]、などが挙げられ、さらに、(メタ)アクリル酸エステル〔C1～C18の脂肪族{メチル、エチル、プロピル、ブチル、2-エチルヘキシル、ステアシル等}アルコールと(メタ)アクリル酸とのエステル、または、アルキレン(C2～C4)グリコール{エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等}、および、ポリアルキレン(C2～C4)グリコール{ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール}と(メタ)アクリル酸とのエステル等]、(メタ)アクリルアミドまたはN-置換

(メタ)アクリルアミド [(メタ)アクリルアミド, N-メチル(メタ)アクリルアミド, N-メチロール(メタ)アクリルアミド等]、ビニルエステルまたはアリルエステル [酢酸ビニル, 酢酸アリル等]、ビニルエーテルまたはアリルエーテル [ブチルビニルエーテル, ドデシルアリルエーテル等]、不飽和ニトリル化合物 [(メタ)アクリロニトリル, クロトンニトリル等]、不飽和アルコール [(メタ)アリルアルコール等]、不飽和アミン [(メタ)アリルアミン, ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート, ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート等]、複素環含有モノマー [N-ビニルピロリドン, ビニルピリジン等]、オレフィン系脂肪族炭化水素 [エチレン, プロピレン, ブチレン, イソブチレン, ペンテン, (C₆~C₅₀) α -オレフィン等]、オレフィン系脂環式炭化水素 [シクロペンテン, シクロヘキセン, シクロヘプテン, ノルボルネン等]、オレフィン系芳香族炭化水素 [スチレン, α -メチルスチレン, スチルベン等]、不飽和イミド [マレイミド等]、ハロゲン含有モノマー [塩化ビニル, 塩化ビニリデン, フッ化ビニリデン, ヘキサフルオロプロピレン等]、などが挙げられる。

前記エポキシモノマーについて例示すると、グリシジルエーテル類 [ビスフェノールAジグリシジルエーテル, ビスフェノールFジグリシジルエーテル, 臭素化ビスフェノールAジグリシジルエーテル, フェノールノボラックグリシジルエーテル, クレゾールノボラックグリシジルエーテル等]、グリシジルエステル類 [ヘキサヒドロフタル酸グリシジルエステル, ダイマー酸グリシジルエステル等]、グリシジリアルミン類 [トリグリシジレイソシアヌレート, テトラグリシジルジアミノフェニルメタン等]、線状脂肪族エポキシイド類 [エポキシ化ポリブタジエン, エポキシ化大豆油等]、脂環族エポキシイド類 [3, 4エポキシ-6メチルシクロヘキシルメチルカルボキシレート, 3, 4エポキシシクロヘキシルメチルカルボキシレート等]、などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、単独もしくは硬化剤を添加して硬化させて使用することができる。

該硬化剤の例としては、脂肪族ポリアミン類 [ジエチレントリアミン, トリエチレントトラミン, 3, 9-(3-アミノプロピル)-2, 4, 8, 10-テトロオキサスピロ[5, 5]ウンデカン等]、芳香族ポリアミン類 [メタキシレンジアミン, ジアミノフェニルメタン等]、ポリアミド類 [ダイマー酸ポリアミド等]、酸無水物類 [無水フタル酸, テトラヒドロメチル無水フタル酸, ヘキサヒドロ無水フタル酸, 無水トリメ

リット酸、無水メチルナジック酸等]、フェノール類 [フェノールノボラック等]、ポリメルカプタン [ポリサルファイド等]、第三アミン類 [トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール、2-エチル-4-メチルイミダゾール等]、ルイス酸錯体 [三フッ化ホウ素・エチルアミン錯体等]、などが挙げられる。

前記イソシアネート基を有するモノマーについて例示すると、トルエンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート、2, 2, 4(2, 2, 4)-トリメチル-ヘキサメチレンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル4, 4'-ジイソシアネート、ジアニシジンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、トリメチルキシレンジイソシアネート、イソフロレンジイソシアネート、1, 5-ナフタレンジイソシアネート、trans-1, 4-シクロヘキシルジイソシアネート、リジンジイソシアネート等が挙げられる。

前記イソシアネート基を有するモノマーを架橋するにあたって、ポリオール類およびポリアミン類 [2官能化合物{水、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール等}、3官能化合物{グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、トリエタノールアミン等}、4官能化合物{ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、トリレンジアミン、ジフェニルメタンジアミン、テトラメチロールシクロヘキサン、メチルグルコシド等}、5官能化合物{2, 2, 6, 6-テトラキス(ヒドロキシメチル)シクロヘキサノール、ジエチレントリアミン等}、6官能化合物{ソルビトール、マンニトール、ズルシトール等}、8官能化合物{スクロース等}]、ポリエーテルポリオール類 [前記ポリオールまたはポリアミンのプロピレンオキサイド、及び/又は、エチレンオキサイド付加物]、ポリエステルポリオール [前記ポリオールと多塩基酸{アジピン酸、o, m, p-フタル酸、コハク酸、アゼライン酸、セバシン酸、リシノール酸等}との縮合物、ポリカプロラクトンポリオール{ポリε-カプロラクトン等}、ヒドロキシカルボン酸の重縮合物等] など、活性水素を有する化合物を併用することができる。

該架橋反応にあたって、触媒を併用することができる。該触媒について例示すると、有機スズ化合物類、トリアルキルホスフィン類、アミン類 [モノアミン類{N, N-ジ

メチルシクロヘキシルアミン、トリエチルアミン等)、環状モノアミン類{ピリジン、N-メチルモルホリン等)、ジアミン類{N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N' -テトラメチル1, 3-ブタンジアミン等)、トリアミン類{N, N, N', N' -ペンタメチルジエチレントリアミン等)、ヘキサミン類{N, N, N', N' -テトラ(3-ジメチルアミノプロピル)-メタンジアミン等)、環状ポリアミン類{ジアザビスシクロオクタン(DABCO)、N, N' -ジメチルピペラジン、1, 2-ジメチルイミダゾール、1, 8-ジアザビスシクロ(5, 4, 0)ウンデセン-7(DBU)等}} など、および、それらの塩類等が挙げられる。

本発明に係る非水電解質電池は、電解液を、例えば、非水電解質電池用セパレータと正極と負極とを積層する前または積層した後に注液し、最終的に、外装材で封止することによって好適に作製される。また、正極と負極とが非水電解質電池用セパレータを介して積層された発電要素を巻回してなる非水電解質電池においては、電解液は、前記巻回の前後に発電要素に注液されるのが好ましい。注液法としては、常圧で注液することも可能であるが、真空含浸方法や加圧含浸方法も使用可能である。

外装体としては、非水電解質電池の軽量化の観点から、薄い材料が好ましく、例えば、金属箔を樹脂フィルムで挟み込んだ構成の金属樹脂複合材料が好ましい。金属箔の具体例としては、アルミニウム、鉄、ニッケル、銅、ステンレス鋼、チタン、金、銀等、ピンホールのない箔であれば限定されないが、好ましくは軽量且つ安価なアルミニウム箔が好ましい。また、電池外部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ナイロンフィルム等の突き刺し強度に優れた樹脂フィルムを、電池内部側の樹脂フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ナイロンフィルム等の、熱融着可能であり、かつ耐溶剤性を有するフィルムが好ましい。また、電力貯蔵用塗などの長期信頼性が望まれるものに関しては、より密封信頼性の高い金属電槽缶を用いたものが好ましい。

実施例

以下に、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらの記述により限定されるものではない。

＜複合酸化物「正極活物質A」の合成＞

まず、本実施例に正極活物質Aとして用いた複合酸化物の合成方法を説明する。

密閉型反応槽に水を3L(リットル)入れた。さらに、 $\text{pH}=11.6$ となるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を加えた。パドルタイプの攪拌羽根を備えた攪拌機を用いて1200rpmで攪拌し、ヒーターにより反応槽内溶液温度を50℃に保った。また、アルゴンガスを溶液内に流通し、溶存酸素を除去した。

一方、原料液を常温(20℃)で調整した。本実施例に用いる原料液は、マンガン濃度が0.580mol/L、ニッケル濃度が0.580mol/L、コバルト濃度が0.580mol/L、ヒドラジン濃度が0.0101mol/Lとなるように、硫酸マンガン(MnSO_4)水溶液、硫酸ニッケル(NiSO_4)水溶液、硫酸コバルト(CoSO_4)水溶液及びヒドラジン(NH_2NH_2)水溶液を混合して得た。

温度を50℃に保った反応槽内溶液の攪拌を続けながら、前記原料液を3.2ml/minの流量で前記反応槽内に連続的に滴下した。これと同期して、16mol/Lのアンモニア水を0.2ml/minの流量で前記反応槽内に滴下した。また、前記反応槽内溶液の pH が11.6(±0.05)と一定になるよう、32%水酸化ナトリウム水溶液を断続的に投入した。また、溶液量が3.0Lと常に一定量となるよう、フローポンプを使ってスラリーを系外に排出した。原料液の滴下開始から60時間経過後、且つ、5時間以内の間に、共沈生成物のスラリーを採取した。採取したスラリーを水洗、ろ過し、100℃で一晩乾燥させ、Ni-Mn-Co共沈前駆体の粉末を得た。エックス線回折測定の結果、該Ni-Mn-Co共沈前駆体は、 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 型結晶構造を主として含んでいることがわかった。

得られたNi-Mn-Co共沈前駆体と水酸化リチウム一水塩粉末とを原子比で $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Mn}+\text{Co})=1.0$ となるように秤量し、十分に混合した。これをアルミナ製こう鉢に充てんし、電気炉を用いて、ドライエア流通下、100℃/hrで1000℃まで昇温後、1000℃にて15hr保持し、次いで、100℃/hrで600℃まで冷却し、その後放冷し、Li-Mn-Ni-Co複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果、得られたLi-Mn-Ni-Co複合酸化物は、空間群 $R\bar{3}m$ に帰属される $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造が主体であった。ICP組成分析の結果、 $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 組成を確認した。このLi-Mn-Ni-Co複合酸化

物を「正極活物質A」とする。

<複合酸化物「正極活物質B」の合成>

原料液として、マンガン濃度が 0.281mol/L 、ニッケル濃度が 0.281mol/L 、コバルト濃度が 1.179mol/L 、ヒドラジン濃度が 0.0101mol/L となるように、硫酸マンガン(MnSO_4)水溶液、硫酸ニッケル(NiSO_4)水溶液、硫酸コバルト(CoSO_4)水溶液及びヒドラジン(NH_2NH_2)水溶液を混合して得たものを用いたことを除いては、前記と同様の方法により、 Li-Mn-Ni-Co 複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果、得られた Li-Mn-Ni-Co 複合酸化物は、空間群 $R\bar{3}-m$ に帰属される $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造が主体であった。ICP組成分析の結果、 $\text{LiMn}_{0.16}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.67}\text{O}_2$ 組成を確認した。この Li-Mn-Ni-Co 複合酸化物を「正極活物質B」とする。

<複合酸化物「正極活物質C」の合成>

原料液として、マンガン濃度が 0.141mol/L 、ニッケル濃度が 0.141mol/L 、コバルト濃度が 1.478mol/L 、ヒドラジン濃度が 0.0101mol/L となるように、硫酸マンガン(MnSO_4)水溶液、硫酸ニッケル(NiSO_4)水溶液、硫酸コバルト(CoSO_4)水溶液及びヒドラジン(NH_2NH_2)水溶液を混合して得たものを用いたことを除いては、上記と同様の方法により、 Li-Mn-Ni-Co 複合酸化物を得た。エックス線回折測定の結果、得られた Li-Mn-Ni-Co 複合酸化物は、空間群 $R\bar{3}-m$ に帰属される $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 構造が主体であった。ICP組成分析の結果、 $\text{LiMn}_{0.08}\text{Ni}_{0.08}\text{Co}_{0.84}\text{O}_2$ 組成を確認した。この Li-Mn-Ni-Co 複合酸化物を「正極活物質C」とする。

<非水電解質電池>

第1図は、本実施例に係る非水電解質電池の断面図である。本実施例に係る非水電解質電池は、正極合剤11が正極集電体12上に配置されてなる正極1、負極合剤21が負極集電体22の上に配置されてなる負極2及びセパレータ3から構成される極群4と、非水電解質と、外装体としての金属樹脂複合フィルム5から構成されている。非水電解質は、上記極群4に含浸されている。金属樹脂複合フィルム5は、極群4を覆い、その四方を熱溶着により封止されている。

<非水電解質電池の作製（前掲の第1図参照）>

次に、上記構成の非水電解質電池の製造方法を説明する。

正極1は、正極活物質と導電剤であるアセチレンブラックとを混合し、さらに、結着剤としてポリフッ化ビニリデンのN-メチルー2-ピロリドン溶液を混合し、この混合物をアルミニウム箔からなる正極集電体12の片面に塗布した後、乾燥し、プレスした。以上の工程により、正極集電体12上に正極合剤11が配置された正極1を得た。なお、正極合剤の厚さは、電池の設計容量に応じて適宜増減する。

負極2は、負極活物質であるグラファイトと結着剤であるポリフッ化ビニリデンのN-メチルー2-ピロリドン溶液とを混合し、この混合物を銅箔からなる負極集電体22の片面に塗布した後、乾燥し、プレスした。以上の工程により、負極集電体22上に負極合剤21が配置された負極2を得た。なお、負極合剤21の厚さは、電池の設計容量に応じて適宜増減する。

セパレータ3は、多孔性基材であるポリエチレン微孔膜（平均孔径0.1 μm 、開孔率50%、厚さ23 μm 、重量12.52 g/m^2 、透気度89秒/100 m^1 ）を用いた。極群4は、前記正極合剤11と前記負極合剤21とを対向させ、その間にセパレータ3を配して積層することにより、構成した。非水電解質は、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比5：5の割合で混合した混合溶媒1リットルに、1モルの LiPF_6 を溶解させ、さらにビニレンカーボネートを2重量%混合することにより得た。

次に、非水電解質中に極群4を浸漬させることにより、極群4に非水電解質を含浸させた。金属樹脂複合フィルム5で極群4を覆い、その四方を熱溶着により封止した。以上の製法により得られた本実施例に係る非水電解質電池を作製した。

(本発明電池1)

正極活物質として $\text{LiMn}_{0.33}\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ 組成が確認された前記正極活物質Aを用いて、上記手順により公称容量600 mAh の非水電解質電池を作製した。これを「本発明電池1」とする。

(本発明電池2)

正極活物質として $\text{LiMn}_{0.16}\text{Ni}_{0.16}\text{Co}_{0.67}\text{O}_2$ 組成が確認された前記正極活物質Bを用いて、上記手順により公称容量600 mAh の非水電解質電池を作製した。これ

を「本発明電池 2」とする。

(本発明電池 3)

正極活物質として $\text{LiMn}_{0.08}\text{Ni}_{0.08}\text{Co}_{0.84}\text{O}_2$ 組成が確認された前記正極活物質 C を用いて、上記手順により公称容量 600mAh の非水電解質電池を作製した。これを「本発明電池 3」とする。

(本発明電池 4)

非水電解質として、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比 5 : 5 の割合で混合した混合溶媒 1 リットルに、 LiPF_6 と $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ とを 95 : 5 の重量比で混合したリチウム塩を 1mol/l の濃度で溶解させ、さらに、ビニレンカーボネートを 2 重量% 混合することにより得たものを用いたことを除いては、本発明電池 2 と同様にして公称容量 600mAh の非水電解質電池を作製した。これを「本発明電池 4」とする。

(本発明電池 5)

エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート及びエチルメチルカーボネートを 6 : 7 : 7 の体積比で混合した混合溶媒 1 リットルに、1 モルの LiPF_6 を溶解させ、さらに、1 重量% のビニレンカーボネート及び 1 重量% の 1, 3-プロパンスルトンを混合することにより、非水電解質を得た。この非水電解質を用いたことを除いては、本発明電池 2 と同様にして公称容量 600mAh の非水電解質電池を作製した。これを「本発明電池 5」とする。

(比較電池 1)

正極活物質として、スピネル型結晶構造を有する LiMn_2O_4 を用いて、本発明電池 1 と同様にして公称容量 600mAh の非水電解質電池を作製した。これを「比較電池 1」とする。

(比較電池 2)

正極活物質として、 LiCoO_2 を用いて、本発明電池 1 と同様にして公称容量 600mAh の非水電解質電池を作製した。これを「比較電池 2」とする。

(比較電池 3)

非水電解質として、エチレンカーボネート及びジエチルカーボネートを体積比 5 : 5 の割合で混合した混合溶媒 1 リットルに、1 モルの LiPF_6 を溶解させることによ

り得たものを用い、ビニレンカーボネートを混合していないことを除いては、本発明電池1と同様にして公称容量600mAhの非水電解質電池を作製した。これを「比較電池3」とする。

(高温保存試験)

本発明電池1～3及び比較電池1～3について、温度25℃にて初期充放電を3サイクル行った。ここで、充電は、電流600mA、終止電圧4.2Vの定電流定電圧充電とし、放電は、電流600mA(1.0It)、終止電圧3.0Vの定電流放電とした。このときの3サイクル目の放電容量を「1.0It初期放電容量(mAh)」とした。

次に、各種放電率での放電率を用いた放電を温度25℃にて行った。ここで、充電は全て、電流600mA、終止電圧4.2Vの定電流定電圧充電とし、放電は、電流120mA(0.2It)、600mA(1.0It)又は1200mA(2.0It)とし、終止電圧3.0Vの定電流放電とした。ここで、放電電流120mA(0.2It)としたときの放電容量を「0.2It初期放電容量(mAh)」とした。なお、放電電流1200mA(2It)としたときの放電容量を「2It初期放電容量(mAh)」とする。

次に、同じく温度25℃にて、電流600mA、終止電圧4.2Vの定電流定電圧充電にて充電末状態とし、電池厚さを測定した。これを「保存前電池厚さ(mm)」とした。

次に、全ての電池を50℃の恒温槽中に移動し、最初の保存を開始した。保存開始から14日目に電池を取り出し、電池温度を25℃に戻してから電池厚さを測定した。このときの電池厚さを「14日目電池厚さ(mm)」とした。

次に、全ての電池を再び50℃の恒温槽中に戻し、保存を継続した。前記最初の保存開始から30日目に再び電池を取り出し、電池温度を25℃に戻してから電池厚さを測定した。このときの電池厚さを「30日目電池厚さ(mm)」とした。

続いて、温度25℃にて、電流120mA(0.2It)、終止電圧3.0Vの定電流放電を行い、続いて、充放電を4サイクル行った。ここで、充電は、電流600mA、終止電圧4.2Vの定電流定電圧充電とし、放電は、電流600mA(1.0It)

t)、終止電圧3.0Vの定電流放電とした。このときの4サイクル目の放電容量の、前記「1.0It初期放電容量(mAh)」に対する百分率を算出し、「1.0It回復容量維持率(%)」とした。

続いて、同じく温度25℃にて、再び電流600mA、終止電圧4.2Vの定電流定電圧充電を行った後、電流120mA(0.2It)、終止電圧3.0Vの定電流放電を行った。このときの放電容量の、前記「0.2It初期放電容量(mAh)」に対する百分率を算出し、「0.2It回復容量維持率(%)」とした。

次に、全ての電池を再び50℃の恒温槽中に戻し、保存を継続した。前記最初の保存開始から56日目及び84日目にそれぞれ電池を取り出し、いずれも電池温度を25℃に戻してから電池厚さを測定した。このときの電池厚さをそれぞれ「56日目電池厚さ(mm)」及び「84日目電池厚さ(mm)」とした。また、「84日目電池厚さ」の、前記「保存前電池厚さ」に対する増加率を百分率で算出し、「電池厚さ増加率(%)」とした。

なお、上記した電池厚さの測定には、ダイヤル式マイクロメーター(ミットヨ社製、型番:389-511N、プローブ形状:円筒型、プローブ径:直径6.3mm)を用いた。

以上の結果を表1及び第2図～第4図に示す。表1には、すべての本発明電池及び比較電池について、高温保存日数に伴う電池厚さの変化を示した。第2図には、炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートを含む非水電解質を用い、 α -NaFeO₂型結晶構造を有する複合酸化物を正極活物質に用いた本発明電池1～3及び比較電池2について、84日間高温保存による電池厚さの増加率を、組成式: $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_w\text{O}_2$ におけるcの値との関係で示した。第3図及び第4図には、炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートを含む非水電解質を用い、 α -NaFeO₂型結晶構造を有する複合酸化物を正極活物質に用いた本発明電池1～3及び比較電池2について、それぞれ、0.2It回復容量維持率の値及び1.0It回復容量維持率の値を、組成式: $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{Ni}_z\text{Co}_w\text{O}_2$ におけるcの値との関係で示した。なお、第3図及び第4図中には、スピネル型結晶構造を有する LiMn_2O_4 を正極活物質に用いた比較例1の値についても、比較のため、破線で示した。

[表 1]

	保存前 電池厚さ (mm)	14日目 電池厚さ (mm)	30日目 電池厚さ (mm)	56日目 電池厚さ (mm)	84日目 電池厚さ (mm)
本発明電池 1	3.2	3.3	3.3	3.3	3.4
本発明電池 2	3.2	3.2	3.3	3.3	3.5
本発明電池 3	3.3	3.3	3.4	3.4	3.5
比較電池 1	4.0	4.0	4.1	4.2	4.4
比較電池 2	3.5	3.5	3.6	3.7	4.1
比較電池 3	3.5	3.5	3.6	3.8	4.2

表 1 に示されるように、比較電池 1 の保存前電池厚さは約 4 mm であり、他の電池が約 3.2～3.4 mm であるのに比べて厚い。これは、正極活物質に用いたスピネル型結晶構造を有する LiMn_2O_4 の理論エネルギー密度が低いため、電池の公称容量を 600 mAh に合わせるため、正極合剤 11 を厚く配置したためである。このように、正極は、スピネル型結晶構造を有する複合酸化物のみを正極活物質として用いると、電池の体積エネルギー密度が低くなるので好ましくなく、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有する複合酸化物からなる正極活物質を含んでいることが求められる。

表 1 の結果から明らかなように、同一の種類の正極活物質を用いた本発明電池 1 と比較電池 3 とを比べると、炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートを含有しない非水電解質を用いた比較電池 3 では、電池厚さ増加率が極めて大きなものとなった。これは、非水電解質に用いられている溶媒が負極で分解さえてガスが発生したことによるものと考えられる。一方、本発明電池においては、非水電解質が炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートとしてビニレンカーボネートを含有していることにより、高温保存時における電池の膨れが抑制される効果が確認された。

また、第 2 図から明らかなように、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ において $c=1$ としたものに相当する LiCoO_2 を正極活物質に用いた比較電池 2 における電池厚さ増加率が約 16% であるのに比べ、同じく $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有し、前記組成式において $c<1$ とし、 $|a-b|<0.0$

5としたものを正極活物質の用いた本発明電池1～3における電池厚さ増加率は約5～8%であり、電池の膨れが大幅に抑制されていることがわかる。このことから、高温保存時における電池の膨れが抑制される効果は、非水電解質における炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートの有無だけではなく、正極活物質の種類によって、大きく影響を受けることがわかる。特に、 α -NaFeO₂型結晶構造を有し、組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ で表されるリチウム遷移金属複合酸化物の中でも、 $c < 1$ とし、 $|a - b| < 0.05$ とすることにより、高温保存時における電池の膨れを抑制する効果が極めて顕著に発揮されることがわかる。

次に、高温保存試験後の回復容量維持率について比較した第3図及び第4図から明らかなように、炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートを含有している非水電解質を用いた電池の中でも、 α -NaFeO₂型結晶構造を有する複合酸化物を正極活物質に用いた本発明電池1～3及び比較電池2は、スピネル型結晶構造を有する複合酸化物を正極活物質に用いた比較電池1に比べて極めて良好な耐高温保存性能を示している。さらに、同じ α -NaFeO₂型結晶構造を有する複合酸化物を正極活物質に用いた本発明電池1～3及び比較電池2の中でも、組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ において $c < 1$ とした本発明電池1～3は、 $c = 1$ とした比較電池2に比べ、耐高温保存性能において顕著に優れた耐高温保存性能を示すことがわかる。

ところで、別途作製した本発明電池1～3と、 α -NaFeO₂型結晶構造を有し、組成式： $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ で表される複合酸化物を正極活物質として用い、実施例1と同様にして作製した電池とを用意し、前記電池試験と同様の方法により2It初期放電容量を求めた結果、第5図のようになった。これより、組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ において $c = 0$ とした場合には、2It高率放電特性が85%以下となるので、実用的でない。これは、 $c = 0$ とした場合、均一な結晶構造を有した複合酸化物の合成が困難であることと関連しているものと推定される。

以上のことから、 α -NaFeO₂型結晶構造を有し、組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ において $0 < c < 1$ とすることが必要である。なかでも、 $0.33 \leq c \leq 0.84$ とすることが好ましい。

本発明電池 4, 5 についても、本発明電池 1～3 と同様に本発明の効果が確認された。さらに、本発明電池 4 においては、電池厚さ増加率が 3 % であった。このことから、本発明電池 4 は、同一の正極活物質を用いた本発明電池 2 に比べて高温保存性能が向上していることが確認された。また、本発明電池 5 においては、第 3 図～第 5 図に示されている「B：本発明電池 2」より若干上方に位置するものであり、本発明電池 2 に比べて若干向上していることが確認された。

なお、上に挙げた実施例は、炭素－炭素 π 結合を有する環状カーボネートとしてビニレンカーボネートを用いた例について述べたが、前記ビニレンカーボネートに代えてスチレンカーボネート、カテコールカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1－フェニルビニレンカーボネート又は 1, 2－ジフェニルビニレンカーボネートを用いた場合においても、同様の効果が確認された。

また、上に上げた実施例は、前記した異種元素 M を含まない複合酸化物を正極活物質に用いたものについて述べたが、組成式： $Li_xMn_yNi_zCo_dM_4O_2$ において、M を V, Al, Mg, Cr, Ti, Cu, Zn のいずれかから選択し、 $d \leq 0.1$ の範囲とした複合酸化物を正極活物質として用いた場合においても、同様の効果が確認されている。

また、本発明の非水電解質電池は、高温環境下での保存性能に優れることから、電力貯蔵用や電気自動車等へ用いられる大型大容量電池への応用展開が容易である。

本発明は、その精神又は主要な特徴から逸脱することなく、他のいろいろな形で実施することができる。そのため、上記した実施の形態若しくは実施例は、あらゆる点で単なる例示に過ぎず、限定的に解釈してはならない。本発明の範囲は、請求の範囲によって示すものであって、明細書本文にはなんら拘束されない。さらに、請求の範囲の均等範囲に属する変形や変更は、すべて本発明の範囲内のものである。

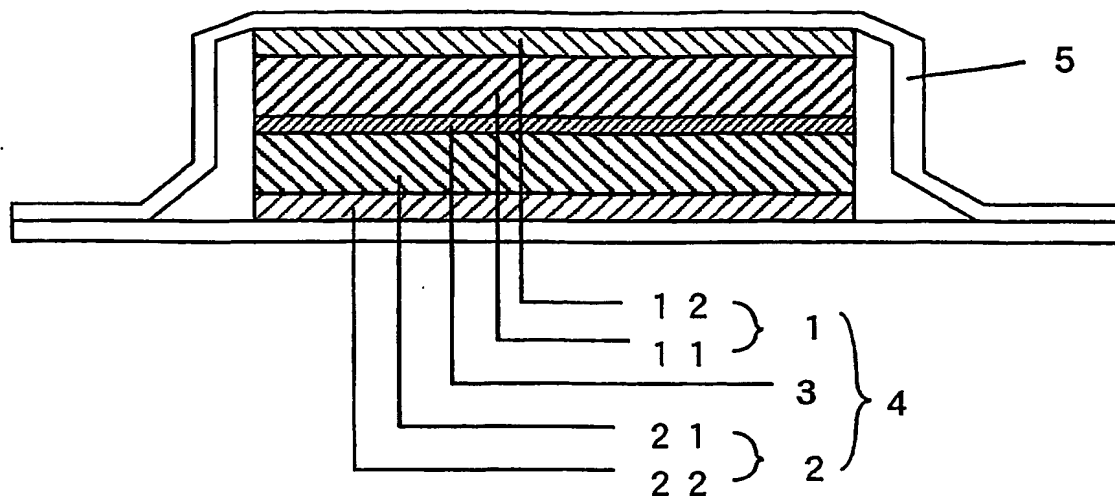
産業上の利用可能性

以上、説明したように、本発明によれば、高温保存時における電池の膨れを抑え、保存後の電池特性に優れた非水電解質電池を提供することができる。

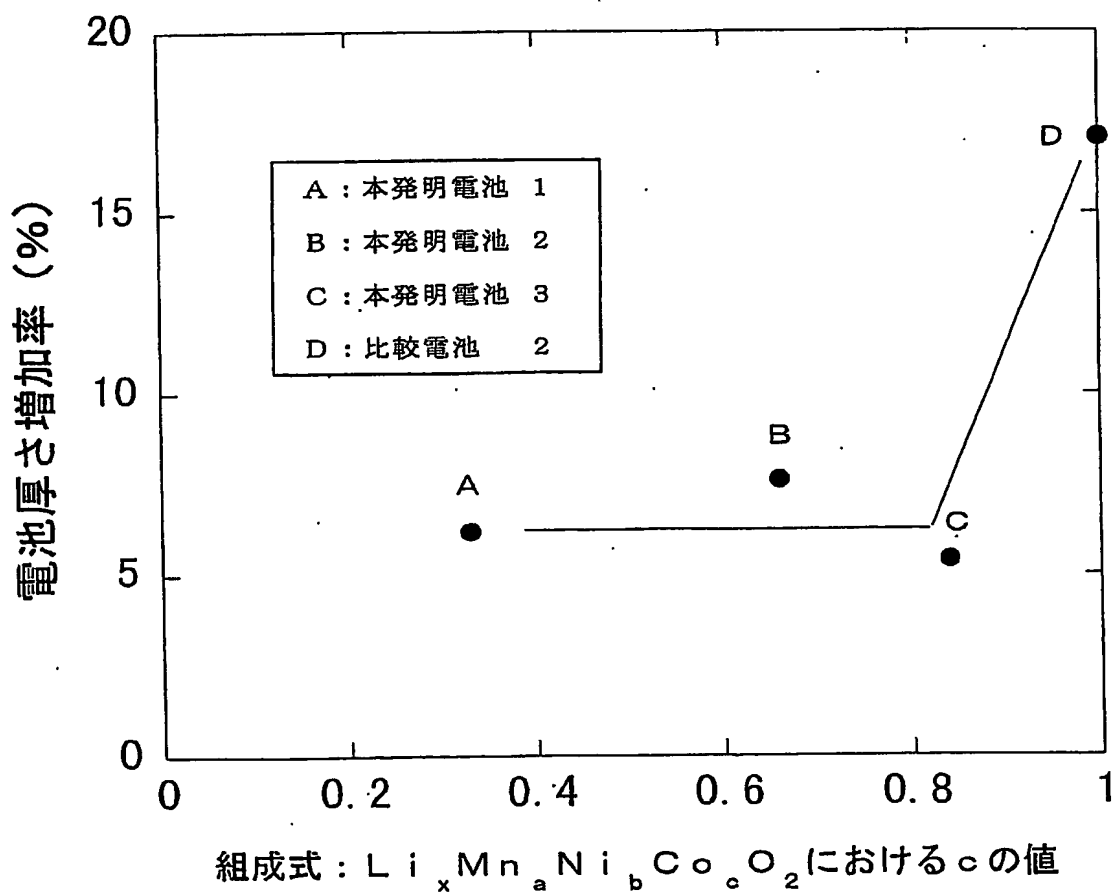
請求の範囲

1. 正極、負極及び非水電解質を備えた非水電解質電池において、前記非水電解質は、炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートを少なくとも含有し、前記正極は、組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ （但し、 $0 \leq x \leq 1.1$ 、 $a + b + c = 1$ 、 $|a - b| < 0.05$ 、 $0 < c < 1$ である）で表され、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有する複合酸化物からなる正極活物質を含んでいることを特徴とする非水電解質電池。
2. 正極、負極及び非水電解質を備えた非水電解質電池において、前記正極は、組成式： $\text{Li}_x\text{Mn}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ （但し、 $0 \leq x \leq 1.1$ 、 $a + b + c = 1$ 、 $|a - b| < 0.05$ 、 $0 < c < 1$ である）で表され、 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型結晶構造を有する複合酸化物からなる正極活物質を含み、炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートを少なくとも含有した非水電解質を用いて作製したことを特徴とする非水電解質電池。
3. 前記炭素-炭素 π 結合を有する環状カーボネートは、ビニレンカーボネート、スチレンカーボネート、カテコールカーボネート、ビニルエチレンカーボネート、1-フェニルビニレンカーボネート、1, 2-ジフェニルビニレンカーボネートからなる群から選ばれる1種以上であることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の非水電解質電池。
4. 前記負極は、グラファイトを含むことを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の非水電解質電池。
5. 前記非水電解質は、無機リチウム塩と、パーフルオロアルキル基を有する有機リチウム塩とを混合して用いていることを特徴とする請求の範囲第1項または第2項に記載の非水電解質電池。

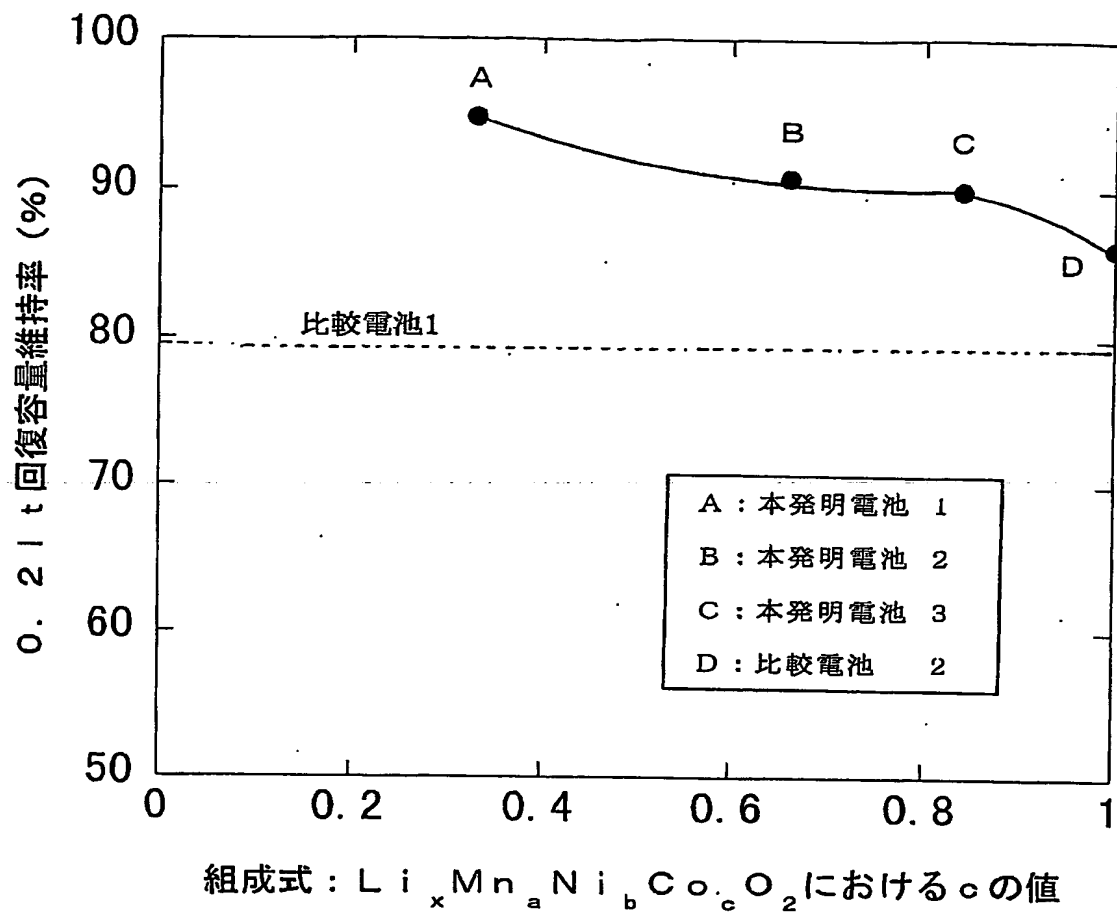
第 1 図



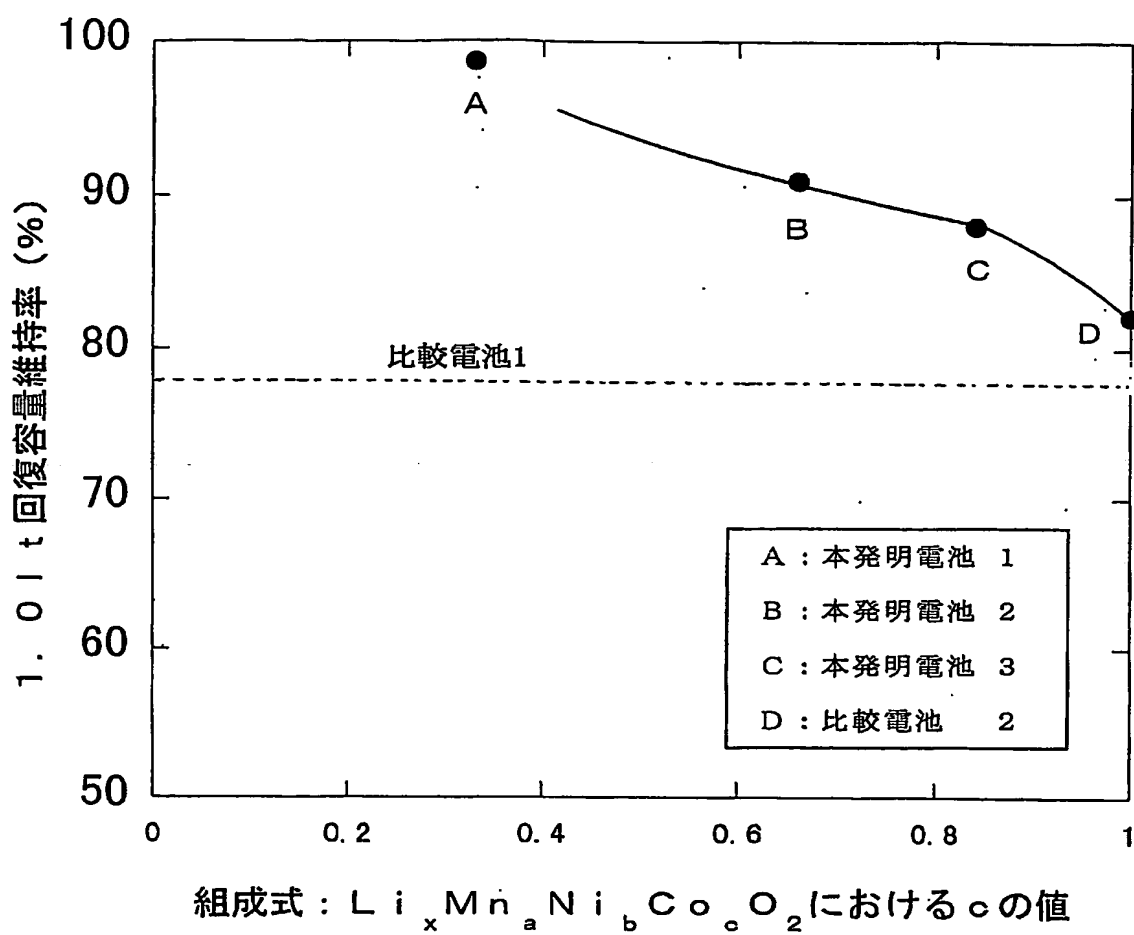
第 2 図



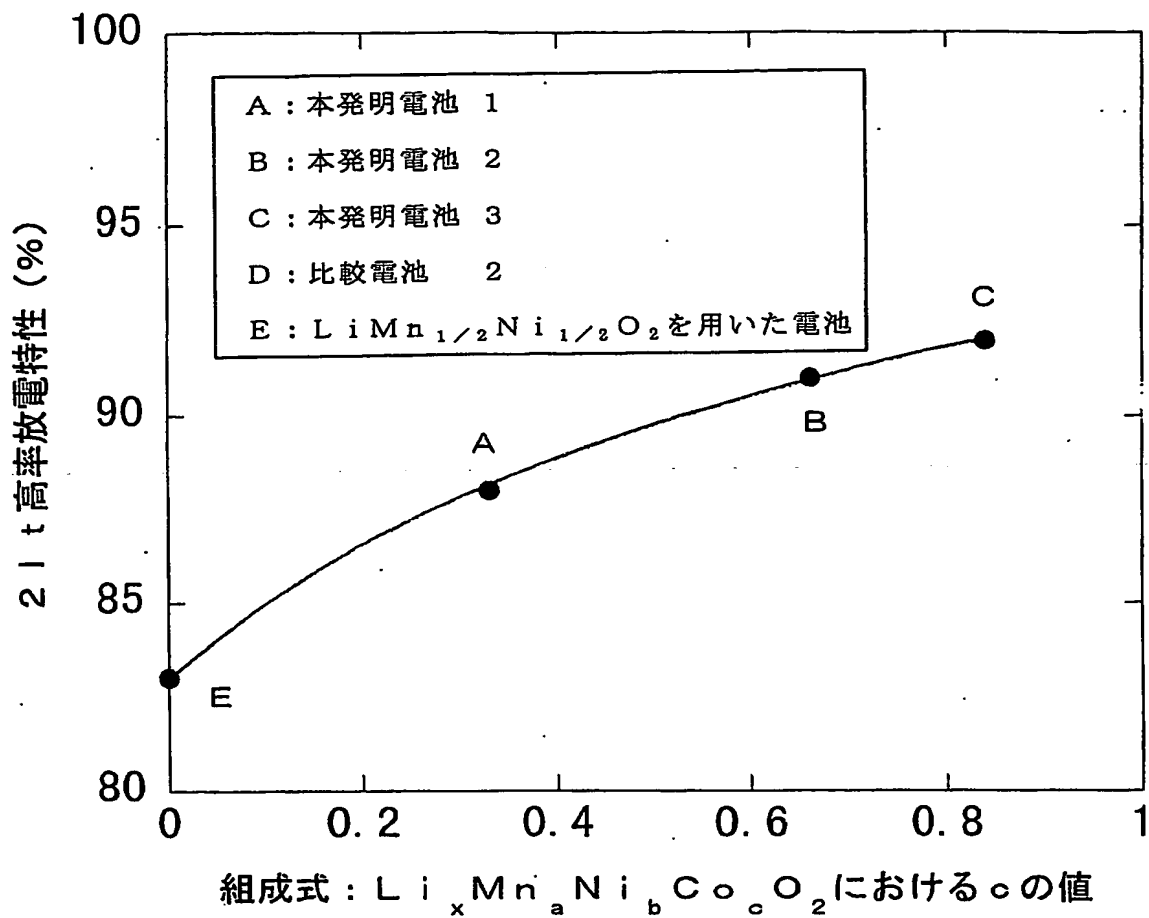
第 3 図



第4図



第 5 図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl⁷ H01M4/58, H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ H01M4/58, H01M10/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-304993 A (Yuasa Corp.), 18 October, 2002 (18.10.02), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 11-25957 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 29 January, 1999 (29.01.99), Full text & EP 872450 A1	1-5
A	JP 10-199525 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 31 July, 1998 (31.07.98), Full text (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 April, 2004 (20.04.04)

Date of mailing of the international search report
18 May, 2004 (18.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/003542

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-213015 A (Sony Corp.), 20 August, 1996 (20.08.96), Full text (Family: none)	1-5
A	JP 2003-68360 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 07 March, 2003 (07.03.03), Full text (Family: none)	1-5
P,A	JP 2003-168477 A (Yuasa Corp.), 13 June, 2003 (13.06.03), Full text (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/58, H01M10/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M4/58, H01M10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-304993 A (株式会社ユアサコーポレーション), 2002. 10. 18, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 11-25957 A (三洋電機株式会社), 1999. 01. 29, 全文 & EP 872450 A1	1-5
A	JP 10-199525 A (三洋電機株式会社), 1998. 07. 31, 全文 (ファミリーなし)	1-5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20. 04. 2004

国際調査報告の発送日

18. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

木村 孔一

4X

3132

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 8-213015 A (ソニー株式会社) , 1996. 08. 20, 全文 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2003-68360 A (三菱電線工業株式会社) , 2003. 03. 07, 全文 (ファミリーなし)	1-5
P, A	JP 2003-168477 A (株式会社ユアサコーポレーション) , 2003. 06. 13, 全文 (ファミリーなし)	1-5